Beiträge zur Kenntniss

des

CINCHONIDIN'S.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

von

Friedrich Ulrich

aus Marburg a. d. Lahn.

FREIBURG I. B.

Universitäts-Buchdruckerei von Chr. Lehmann.

1882.

Beiträge zur Kenntniss

der

CINCHONIDIN'S.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT FREIBURG i. BRSG.

von

Friedrich Leuch

aus Murten a. d. Saane

Buchdruckerei von Chr. Lehmann

1882

Seinem lieben Schwager

Herrn Oberförster Burloff

in Mülhausen

aus dankbarer Liebe

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0202

Im hiesigen Universitäts-Laboratorium sind in den letzten Jahren auf Veranlassung des Herrn Professor Claus eine Reihe sehr interessanter Untersuchungen über die Additionsfähigkeit der Chinaalkaloide für Halogenalkyle ausgeführt und es ist dabei zugleich nachgewiesen worden, dass aus diesen Verbindungen durch Zersetzung mit Kalilauge neue Basen erhalten werden. Nach den so erzielten Resultaten lag nunmehr die genauere Klarlegung der Frage über die Funktion der in den bezüglichen Alkaloiden enthaltenen zwei Stickstoffatome nahe, zu welchem Zweck mir Herr Professor Claus die Darstellung gemischter Dijodalkylverbindungen und die Untersuchung der hieraus zu gewinnenden neuen Basen und Salze übertrug.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein von der Chininfabrik in Braunschweig bezogenes Material, das bei Beginn meiner Untersuchung noch als Homocinchonidin bezeichnet wurde; und es war zugleich die Aufgabe gestellt, durch meine Versuche zu der Erledigung der Frage über die Identität des Homocinchonidin's und Cinchonidin's womöglich beizutragen. Herr Dr. Dannenbaum hatte zwar einige Zeit vor mir ähnliche Unter-

suchungen mit Cinchonidin begonnen, war dabei aber noch nicht zur entgültigen Erledigung der oben erwähnten Fragen gelangt.

Nach den inzwischen im hiesigen Laboratorium gewonnenen Resultaten hat sich denn auch die Annahme von Herrn Professor Claus bezüglich der Identität der uns vorliegenden, als Homocinchonidin und Cinchonidin unterschiedenen, Präparate als richtig herausgestellt, so dass ich die aus dem als Homocinchonidin bezogenen Alkaloid dargestellten Derivate direkt als Abkömmlinge des Cinchonidin's bezeichnen muss.

Anknüpfend an die früheren Arbeiten im hiesigen Laboratorium über Dijodmethyl- und Dijodäthyl-Cinchonidin gelang es mir nach verschiedenen Versuchen, Jodmethyl und Jodäthyl in wechselnder Aufeinanderfolge zu Cinchonidin zu addiren, so dass erstens ein Jodäthyl-Cinchonidin-Methyljodid dargestellt wurde, in dem zu dem Monojodmethyl-Cinchonidin noch Jodäthyl sich anlagerte, und zweitens Jodmethyl-Cinchonidin-Aethyljodid, in welchem zu dem Monojodäthyl-Cinchonidin noch Jodmethyl addirt war. Anfangs schien es, als ob man in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt erhalten hätte: Analysen, Aussehen und Schmelzpunkte liessen keine wesentlich unterscheidende Merkmale erkennen, so dass schliesslich als einzige Möglichkeit übrig blieb, die Verschiedenheit dieser Isomeren durch die genaue Untersuchung ihrer Krystallform darzuthun. Dabei erschwerten denn die stets entstehenden, verschiedenen Nebenprodukte die Reindarstellung ausserordentlich und vor Allem zeigten sich die Verbindungen selbst bei weiterer Behandlung leicht veränderlich; und wenn auch diese Zersetzungen allemal nur auf verhältnissmässig geringe Mengen sich erstreckten, so führten sie doch stets wieder von Neuem verunreinigende Nebenprodukte ein. Selbst die peinlichste Vermeidung des Lichtes half Nichts, so dass trotz aller Bemühungen lange keine für die kry-

stallographischen Bestimmungen brauchbaren Krystalle zu erhalten waren. Erst nach langen Mühen gelang es mir endlich, ganz reine Präparate darzustellen, nachdem es namentlich auch ermöglicht war, die, die Darstellung der Di-Jodalkyl-Verbindungen bis dahin stets begleitende, Bildung von jodwasserstoffsauren Salzen der Mono-Jodalkyl-Verbindungen festzustellen, und diese Salze abzusondern, resp. ihre Bildung durch modificirte Darstellungsmethoden zu vermeiden.

Jodwasserstoffsaures Jodmethyl-Cinchonidin.

Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Monojodmethyl-Cinchonidin in alkoholischer Lösung entsteht sowohl beim Erhitzen im offenen Kolben am aufsteigenden Rückflusskühler, als auch in der zugeschmolzenen Röhre beim Erhitzen auf 100° C. bei gleich langer Einwirkung (etwa 10 Stunden) nicht die **reine** Dijodalkylverbindung, wie es nach den ersten Versuchen den Anschein hatte, sondern es findet im wesentlichen zugleich eine Addition von Jodwasserstoffsäure statt. Dieses jodwasserstoffsaure Salz des Monojodalkyl-Alkaloid's erhält man am besten beim Erhitzen im offenen Gefässe am Rückflusskühler bei 100° C. nach 10stündigem Kochen; In der zugeschmolzenen Röhre entsteht nebenbei immer auch die Dijodalkylverbindung.

Um das jodwasserstoffsaure Jodmethyl-Cinchonidin ganz rein zu erhalten, genügt mehrmaliges Umkrystallisiren des erhaltenen Produktes aus gewöhnlichem 90%igem Alkohol, falls nicht bei ungenügender Einwirkung noch unveränderte Monojodmethyl-Verbindung beigemengt war. Ist dieses der Fall, dann geschieht die Trennung besser durch absoluten Alkohol, in welchem die jodwasserstoffsaure Verbindung schwerer löslich ist, aus dem sie also durch früheres Auskrystallisiren leicht zu erhalten ist.

Die bei vorsichtigem fractionirten Krystallisiren zuerst erhaltene Krystallisation enthält zudem meist die als Nebenprodukt gebildeten Polyjodide, welche gelbbraune warzen-

artige Krystallanhäufungen bilden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslichem Auskrystallisiren aus Wasser, in dem die Polyjodide fast unlöslich sind, erhält man schöne regelmässig ausgebildete hellgelbe Prismen, die sich dadurch charakterisiren, dass sie bei der Behandlung ihrer concentrirten wässrigen Lösung mit Ammoniak unter gelinder Röthung wieder die reine Monojodmethylverbindung in ihren charakteristischen weissen Nadeln auskrystallisiren lassen.

Das jodwasserstoffsaure Jodmethyl-Cinchonidin ist in Wasser sehr leicht, und auch in absolutem Alkohol löslich, in letzterem wenigstens leichter als die Di-Jodalkylverbindung löslich, kann daher auch in absolutem Alkohol von letzterer leicht getrennt werden.

In Aether ist sie wie alle diese Jodverbindungen unlöslich. Ihr Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 240—242° C.

Das krystallisirte Salz entspricht der Formel:

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, CH_3J \,.\, HJ + H_2O.$$

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Bei der Krystallwasserbestimmung der lufttrocknen Substanz verlor diese beim Erhitzen auf 105° C. bis zum constanten Gewicht: 3,3% H_2O.

Bei den Verbrennungen ergaben ferner:

1) 0,3313 Gr. der entwässerten Substanz
   0,5244 CO_2 = 43,17% C,
   0,1477 H_2O = 4,95% H und

2) 0,3398 Gr. der entwässerten Substanz
   0,5423 CO_2 = 43,52% C,
   0,1156 H_2O = 3,8 % H.

Ebenso lieferten bei der Jodbestimmung:

0,4858 Gr. der entwässerten Substanz = 0,4051 Gr. Ag J = 45,06% J.

Die oben gegebene Formel:

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, CH_3J \,.\, HJ + H_2O$$

verlangt: 3,1% H_2O.

Und für das wasserfreie Salz berechnen sich:

C = 42,55%.
H = 4,6 „
J = 45,03 „

Das kleine Mehr im Befund des Kohlenstoffgehalt's erklärt sich daher, dass dem Präparat Spuren der Di-Jodalkyl-Verbindung anhafteten, von denen auch, in Uebereinstimmung mit den weiter unten angeführten Reactionen, die gelinde Rothfärbung bei der Behandlung dieser Substanz mit Ammoniak herrührt.

Jodäthyl-Cinchonidin-Methyljodid.

Diese Verbindung rein darzustellen gelang mir, wie gesagt, erst nach verschiedenen Versuchen, da ich zunächst nur Gemische derselben mit dem eben beschriebenen Salz und mit Jodmethyl-Cinchonidin erhielt, aus welchen durch fraktionirte Krystallisation die Di-Jodalkyl-Verbindung in vollkommen reinem Zustand zu isoliren kaum möglich sein dürfte.

Schon bei Darstellung des Monojodmethyl-Cinchonidin's ist es schwer nach dem anfangs eingeschlagenen Verfahren ein absolut reines Präparat zu gewinnen, da bei dem Reinigen durch Thierkohle, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Wasser immer wieder, wenn auch nur in minimaler Menge, Zersetzungsprodukte entstehen, namentlich wenn man den Einfluss des Lichtes nicht ganz sorgfältig verhütet. Um die gebildeten Nebenprodukte, die im Wesentlichen Polyjodide und jodwasserstoffsaures Cinchonidin sind, zu entfernen, vermeidet man am Besten das Behandeln der wässrigen Lösung mit Thierkohle, lässt vielmehr das gebildete Monojodmethyl-Cinchonidin aus der alkoholischen Lösung auf dem Filter absaugen und spült danach einfach mehrmals mit reinem Alkohol unter fortgesetztem Absaugen nach. Hiernach erhält man ein durchaus weisses, reines Produkt, das statt des seither angegebenen Schmelzpunktes resp. Zersetzungspunktes von 248° C. einen Zersetzungspunkt von 261° C. finden liess. Um unzersetztes Cinchonidin zu vermeiden, genügt es einen Ueberschuss von Jodmethyl anzuwenden

und so viel Alkohol, dass das Cinchonidin in Lösung bleibt.

Behandelt man nun dies so gereinigte Jodmethyl-Cinchonidin in seiner Lösung in absolutem Alkohol mit einem bedeutenden Ueberschuss von Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr bei 100° C., so erhält man nach etwa 30stündiger Einwirkung fast nur die reine Dijodalkylverbindung, verunreinigt durch Polyjodide, als eine dunkelbraune Krystallmasse. Die Polyjodide entfernt man leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol. Aus dem anfänglich in warzenförmigen Krystallaggregaten sich ausscheidenden Präparat erhält man dann, je reiner dasselbe wird, durch Umkrystallisiren nach und nach schöne gelbe Krystalle, die aus verdünnter alkoholischer sowohl, wie aus wässriger Lösung in Form von Blättchen, aus concentrirter Lösung dagegen und namentlich beim langsamen Auskrystallisiren aus den Mutterlaugen in schönen scharf ausgebildeten Krystallen anschiessen. Durch Erhitzen der Ingredienzien im offenen Kolben ist diese Verbindung, wie gesagt, selbst nach tagelangem Kochen nicht rein zu erhalten, es entsteht dann vorwiegend jodwasserstoffsaures Jodmethyl-Cinchonidin.

Bei höherer Temperatur erhält man diese Verbindung natürlich in entsprechend kürzerer Zeit im geschlossenen Rohr, doch ziehe ich die Darstellung bei 100° C. entschieden vor, da sie weniger Polyjodide und dem entsprechend bessere Ausbeute ergibt.

Das Jodäthyl-Cinchonidinmethyljodid ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich und in Aether unlöslich. Bei sorgfältiger Krystallisation bildet es bernsteingelbe Prismen, die bei 105° C. zwei Molecüle Wasser abgeben, und so getrocknet bei 242—245° C. unter Zersetzung schmelzen. Erhitzt man die Krystallwasser haltenden Krystalle im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen

rasch auf 140° C., so schmelzen sie bei dieser Temperatur, ohne sich zu zersetzen, im Krystallwasser.

Die Wasserbestimmungen ergaben beim Trocknen auf 105° C.: 5,45% H_2O = 2 Mol. H_2O.

Bei den Analysen ergeben:

0,3419 Grm. der entwässerten Substanz 0,5559 CO_2 = 44,34% C., und

0,2399 Grm. der entwässerten Substanz:

= 0,1186 Grm. H_2O,
= 0,0132 Grm. H,
= 5,4% H.

Die Jodbestimmung ergab bei Anwendung von 0,1552 Grm. der entwässerten Substanz:

0,1204 Grm. AgJ,
= 0,0650 Grm. J,
= 42,88% J.

Die Formel:

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, CH_3J \,.\, C_2H_5J + 2\,H_2O$$

verlangt: 5,8% H_2O.

Und für die wasserfreie Verbindung berechnen sich:

C = 44,5 %
H = 5,06 „
J = 42,8 „

Jodwasserstoffsaures Jodäthyl-Cinchonidin.

Bei den Versuchen, das Jodmethyl-Cinchonidin-Aethyljodid durch Behandeln von Jodäthyl-Cinchonidin mit Jodmethyl darzustellen, tritt auch wieder das jodwasserstoffsaure Salz der in die Reaction eingeführten Monojodalkyl-Verbindung als höchst unliebsame Verunreinigung mit Vorliebe auf, und gerade in diesem Fall hat mir die Klarlegung der, mit seiner Bildung verbundenen, eigenthümlichen Erscheinungen viele Arbeit gekostet, da die Nachweisung dieses Salzes neben dem Jodmethyl-Cinchonidin-Aethyljodid bei der sehr wenig differirenden Zusammensetzung beider Verbindungen auf analytischem Wege kaum möglich ist. Nur auf Umwegen und nach langen Bemühungen gelang es mir, diese Verbindung zu fassen. Sie ist, wie ich dann allerdings gefunden habe, sehr leicht darstellbar. Man braucht nur die Lösung der Monojodäthylverbindung in wässrigem Alkohol mit einem Ueberschuss von Jodäthyl oder Jodmethyl in einem Kolben am aufsteigenden Kühler einige Stunden lang auf etwa 80° C. zu erhitzen, um sie unter reichlicher Bildung von Diäthyl- resp. Aethyl-Methyl-Aether in guter Ausbeute zu erhalten.

Gut ist es, eine grosse Flasche und ein weites Kühlrohr zu nehmen. Als Trennungsmittel von der Monoverbindung dient am besten absoluter Alkohol, denn obgleich unser Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, so lässt es sich durch Auslaugen doch nicht von jener trennen, da jene in seiner Lösung, wie es scheint, sehr löslich ist und immer wieder mit auskrystallisirt.

Das jodwasserstoffsaure Jodäthyl-Cinchonidin krystallisirt aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, bei langsamer Verdunstung in schönen gelben Prismen. In absolutem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich und in Aether unlöslich. Bis 105° C. getrocknet verliert die Verbindung ein Molekül Krystallwasser, bei 170° C. röthet sie sich stark und bei 225° C. schmilzt sie unter Zersetzung, indem sie schwarz wird und sich stark aufbläht.

Analysen:

0,4244 Substanz ergaben bei 105° C. 0,0158 Wasser oder 3,05% Wasser.

0,4244 der nicht entwässerten Substanz enthielten 0,18218 Jod = 42,92% Jod.

Es verlangt die Formel:

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, C_2H_5J \,.\, HJ + H_2O$$

$$H_2O = 3{,}02\%.$$

$$J = 42{,}6\ \%.$$

Löst man die Verbindung in möglichst wenig heissem Wasser auf und setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, so scheidet sich das Monojodäthyl-Cinchonidin in farblosen Krystallnadeln aus.

Jodmethyl-Cinchonidin-Aethyljodid.

Auch um diese Verbindung vollkommen rein darzustellen bedurfte es sehr genauer Beobachtung, so dass es mir erst nach sehr langer Zeit gelang, ein wirklich reines Präparat herzustellen.

Ebenso wie bei Darstellung des Monojodmethyl-Cinchonidin's ist auch beim Monojodäthyl-Cinchonidin das längere Kochen am Rückflusskühler, Reinigen mit Thierkohle, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Wasser möglichst zu vermeiden, da sich auch hierbei immer wieder von Neuem Zersetzungsprodukte bilden, die die Gewinnung eines reinen Produktes nicht gestatten.

Man verfährt auch hier am Besten so, dass man Cinchonidin mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in absolutem Alkohol nur eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler kochen lässt und dann durch einige Tage langes Stehenlassen die vollständige Umsetzung erreicht. Bei längerem Kochen ist die Reaktion zwar rascher vollendet, jedoch auch von der Bildung der verunreinigenden Nebenprodukten in grösseren Mengen begleitet. Leicht scheidet sich in diesem Fall und namentlich bei Anwendung von wenig Alkohol die Verbindung zwar in lamellenartig aufgethürmten Massen aus; aber die Reinigung gelingt dann nur sehr schwer und auf sehr umständlichem Wege. Andernfalls ist nach einigen Tagen die noch unverändert gebliebene Monojodäthylverbindung des Cinchonidin's aus der alkoholischen Lösung in weissen Nadeln auskrystallisirt und man braucht diese nur auf ein Absaugfilter zu bringen und, wie schon bei

dem Jodmethylcinchonidin erwähnt, nachträglich noch mit reinem Alkohol nachzuspülen. So hat man auf die kürzeste Weise ein schönes reines Produkt, dessen Schmelzpunkt ich sogar einige Grad höher, als früher angegeben, fand. Durch Fällen mit Ammoniak kann man das als Nebenprodukt entstandene jodwasserstoffsaure Cinchonidin leicht unschädlich machen. Das Cinchonidin wird abfiltrirt und das so gebildete Jodammonium ist so viel leichter löslich in Wasser als das Jodäthylcinchonidin, dass das letztere aus der Mutterlauge frei von dem ersteren auskrystallisirt. Ausserdem schien das alkoholische Filtrat noch einen rothen Farbstoff zu enthalten, dessen Isolirung mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelingen wollte. Polyjodide erhielt ich nur einmal aus der Mutterlauge der wässrigen Lösung des Jodäthylcinchonidin's, nachdem ich dieselbe einige Zeit hatte ruhig stehen lassen. Diese Verbindung krystallisirt in glänzenden dunkelrothen Prismen des quadratischen System's, die meist zu grösseren Complexen übereinander geschoben sind, ihren Glanz an der Luft sehr rasch einbüssen und bald vollständig verwittert sind.

Lässt man die Monojodalkylverbindung, mit Jod und Jodkalium versetzt, einige Tage stehen, so erhält man eine Schmiere, die mit jener der Polyjodide identisch ist. Die Verbindung des Jodäthylcinchonidin's mit Jodmethyl versuchte ich auf verschiedene Weise darzustellen, doch erhielt ich erst in letzterer Zeit, und zwar in sehr einfacher Weise, ein ganz reines Produkt. Zunächst liess ich reines Monojodäthylcinchonidin in einem Kolben mit Alkohol und einem Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler über dem Wasserbad 10—12 Stunden lang kochen. In der That schien es mir, als hätte ich auf diese Weise die reine Verbindung hergestellt, nach Entfernung der gleichzeitig in geringer Menge entstandenen Polyjodide fand ich jedoch eine nicht unbeträchtliche Beimengung von jodwasserstoffsaurem Jodäthylcinchonidin.

Ein Erhitzen der Ingredienzien in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. 10—12 Stunden lang ergab allerdings weniger jodwasserstoffsaure Verbindung, dafür aber desto mehr Polyjodide. Fortgesetzte Versuche führten zu dem Resultat, dass sich bei höherem Druck und gesteigerter Temperatur immer mehr Schmiere bildete.

Hat man nach dieser Darstellungsweise das Präparat durch nochmaliges Umkrystallisiren in alkoholischer Lösung von Polyjodiden (der Schmiere) gereinigt, so setzt man zur Beseitigung der jodwasserstoffsauren Verbindung in wässriger Lösung die entsprechende Menge Ammoniak langsam tropfenweise hinzu, bis die Farbe der Lösung einen schwachen Stich in's Rothe zeigt, filtrirt ab, lässt das Filtrat über Schwefelsäure im Exsiccator eindunsten und man erhält nach Umkrystallisiren aus Alkohol die reine Dijodalkylverbindung. Hiernach steht fest, dass je weniger Druck vorhanden und je wässriger der zusgesetzte Alkohol ist, desto mehr jodwasserstoffsaure Verbindung, je absoluter der Alkohol und je höher der Druck, desto minimaler die entstehende Beimengung an jodwasserstoffsaurer Verbindung. Die so erhaltenen Präparate ergaben nicht allein untereinander übereinstimmende Analysen, Jodbestimmungen und Schmelzpunkte, sondern entsprachen auch bezüglich ihrer Zusammensetzung vollständig der Theorie.

Ein durchaus reines Produkt erhält man dadurch, dass reines Monojodäthylcinchonidin ganz trocken, ohne Zusatz von Alkohol mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl in zugeschmolzener Röhre etwa 4—5 Stunden lang auf 120—130° C. erhitzt wird. Bei diesem Verfahren erhält man ein braungelbes Pulver, das nach Entfernung der Polyjodide durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ein ganz reines Präparat ergibt. Dabei ist zu beachten, dass die Verbindung desto reiner, je besser sie krystallisirt. Etwaigen Zersetzungen wird

am besten vorgebeugt, indem man den Lichteinfluss möglichst ausschliesst und beim Umkrystallisiren nur verdünnten Alkohol von etwa 60° C. anwendet. Reinigen mit Thierkohle, Umkrystallisiren aus Wasser und Eindampfen ist zu meiden, da sich hierbei immer wieder, wenn auch nur geringe Mengen von Zersetzungsprodukten bilden, die den Schmelzpunkt und ein schönes Umkrystallisiren alteriren. Polyjodide und jodwasserstoffsaure Verbindung drücken den Schmelzpunkt herab; ganz reines Jodmethylcinchonidinäthyljodid schmilzt unter Zersetzung bei 255° C., sich schwarz färbend und sehr stark aufblähend. Diese Verbindung ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich, in Aether aber unlöslich. Aus Wasser krystallisirt sie in dünnen, durchsichtigen Blättchen von schöner gelber Färbung mit einem Stich in's Grüne. Bei 105° C. getrocknet verliert die Verbindung anscheinend 1 Molecül Krystallwasser.

Genauere Untersuchungen, auf die ich später ausführlicher zurückkommen werde, zeigten, dass dieser scheinbare Befund von 1 Mol. Krystallwasser zum Theil auf hycroscopisches Wasser, zum Theil auf Zersetzung der Verbindung zurückzuführen ist.

Analysen:

3,13% = 1 Mol. Krystallwasser bei 105° C.

1) 0,2735 Grm. Substanz ergaben:
0,4509 CO_2 = 44,96% C,
0,1376 H_2O = 5,59% H,
und

2) 0,3748 Grm. Substanz:
0,6103 CO_2 = 44,41% C,
0,1990 H_2O = 5,89% H.
0,4915 Grm. Substanz:
0,3877 JAg
0,2095 J = 42,62% J.

Der Untersuchung der vorstehend beschriebenen beiden isomeren Verbindungen Jodäthylcinchonidinmethyljodid und Jodmethylcinchonidinäthyljodid, die durch wechselnde Aufeinanderfolge in der Addition von Jodmethyl und Jodäthyl zu Cinchonidin entstanden sind, lag wie bereits erwähnt die Absicht zu Grunde, definitiv festzustellen, ob die im Cinchonidin enthaltenen beiden Stickstoffatome gleich- oder ungleichartig funktioniren. Ist es gleichgültig, ob man erst Jodmethyl und dann Jodäthyl zuaddirt oder umgekehrt, d. h. sind beide erhaltene Körper identisch, so funktioniren auch wohl die beiden Stickstoffatome, an die sich die Jodalkyle anlagern, ganz gleichartig. Wenn schon bei Darstellung der Monoverbindungen sich Jodmethyl leichter anaddirt als Jodäthyl, was ja vorwiegend an der Additionsfähigkeit dieser Jodalkyle selbst liegen könnte, so zeigt sich dies bei einer weiteren Addition in wechselnder Aufeinanderfolge in noch verstärktem Maasse. Jodäthyl braucht unter gleichen Umständen alsdann noch dreimal so lange Zeit und seine Addition ist, wie gezeigt, nur unter dem Druck im geschlossenen Rohr erreichbar. Beide Verbindungen zeigen in ihren Löslichkeitsverhältnissen in Wasser bedeutende Verschiedenheit und in der Zersetzungstemperatur eine Differenz von 10° C. Ihrer Farbnüance und Krystallform nach sind sie sehr verschieden und ihr Unterschied leicht erkennbar. Die genauere Bestimmung der Krystallform hat Herr Professor Groth in Strassburg gütigst übernommen und die Verschiedenheit beider Verbindungen auch bestätigt.

Es war sehr schwierig, messbare Krystalle zu ziehen, da öfteres Umkrystallisiren zersetzend, wenn auch nur in geringem Maasse auf diese Dijodalkylverbindungen einwirkt und dadurch die regelmässige Krystallform immer wieder alterirt wird. Auch waren, wie sich erst nachträglich herausstellte, geringe Beimengungen von jodwas-

serstoffsauren Verbindungen einer brauchbaren Krystallbildung hinderlich. Durch Fällung mit Ammoniak bei Darstellung der einen Base wurde zufällig gefunden, dass sich noch Monojodäthylverbindung bei Jodmethylcinchonidinäthyljodid in reichlicher Menge abschied, was von geringen Verunreinigungen durch jodwasserstoffsaures Jodäthylcinchonidin herrührte, welche auch den Schmelzpunkt dieser Verbindung bisher um 10° C. herabdrückte. Der Krystallformbestimmung des Jodmethylcinchonidinäthyljodid's war auch ihre grössere Zersetzbarkeit insofern hinderlich, als eine exacte Krystallwasserbestimmung auf gewöhnliche Weise seither nicht möglich war, da diese Verbindung sich bereits bei 105° C., wenn auch nur wenig, zersetzt, und ein constantes Gewicht nicht zu erzielen ist. Durch längeres Erhitzen nimmt nämlich die Verbindung wieder an Gewicht zu, was jedenfalls durch eine stattfindende Oxydation bewirkt wird. Erst nach vielen Bemühungen gelang es zu ermitteln, dass die Krystalle je nach der Concentration und der Temperatur der Lösungen, aus denen sie anschiessen, verschiedenen Krystallwassergehalt zeigen. Dijodäthylcinchonidin krystallisirt **nacheinander** aus verdünnter Lösung bei etwa 8° C. im Vacuum zuerst in **langen rothen Nadeln mit 2 Molecülen Krystallwasser** und dann **in gelben Blättchen ohne Krystallwasser.** Jodmethylcinchonidinäthyljodid dagegen krystallisirt aus verdünnter Lösung bei 8° C. im Vacuum **nur in grossen Blättchen ohne Krystallwasser.** Dijodmethylcinchonidin krystallisirt unter gleichen Umständen **ebenfalls mit einem Molekül Krystallwasser** und **schöner rother Färbung.** Lässt man dieselben Krystalle aus absolutem Alkohol krystallisiren, so nehmen sie die gelbgrüne Färbung des Dijodäthylcinchonidin's an. Jodäthylcinchonidinmethyljodid dagegen krystallisirt wieder wie Dijodäthylcinchonidin **mit 2 Molecülen Krystallwasser**, zeigt aus absolutem Alkohol kry-

stallisirt weniger die charakteristisch gelbgrüne Färbung der Dijodalkylverbindung an, dagegen immer nur diese **eine** Krystallform.

Aus nachfolgenden krystallographischen Bestimmungen des Herrn Prof. Groth in Strassburg ergaben sich zum Schluss genau die event. Beziehungen zwischen Di-Jodmethyl- (DM.), Di-Jodäthyl- (DA.) und Jodmethyl-Cinchonidin-Aethyljodid (JM.C.JA) und Jodäthyl-Cinchonidin-Methyljodid (JH.C.JM).

Dijodmethyl-Cinchonidin.

Rhombisch: $a : b : c = 0{,}5033 : 1 : 0{,}3140$.

Beobachtete Formen: $m = \infty P\,(110)$, $b = \infty \breve{P} \infty\,(010)$, $o = P\,(111)$, $q = \breve{P} \infty\,(011)$, $w = \bar{P}_2\,(121)$, $l = 2\breve{P} \infty\,(021)$.

Lebhaft röthlich gefärbte Prismen von oft bedeutender Grösse, häufig ein paralleles Flächenpaar, das Prisma vorherrschend; auch die Pyramide (o) zeigt recht unregelmässige und häufig sphonoidisch hemiedrische Ausbildung. Selten und untergeordnet erscheinen w (121) und : (021) Fig. 3. Sämmtliche Krystalle sind aus wässrigem Alkohol erhalten, die flächenreichsten aus den wasserreicheren Lösungen, sowie aus reinem Wasser.

Dijodäthyl-Cinchonidin.

Krystallisirt aus Alkohol + wenig H_2O oder bei niederer Temperatur aus Wasser im Vacuum:

Rhombisch: $a : b : c = 1{,}5527 : 1 : 1{,}0408$.

Beobachtete Formen: $a = \infty \breve{P} \infty\,(100)$, $m = \infty P\,(110)$, und $q = \breve{P} \infty\,(101)$.

Citronengelbe Tafeln nach a (100) von genau demselben Ansehen wie das Jodmethylcinchonidinäthyljodid.

Jodmethylcinchonidinäthyljodid.

Monosymmetrisch: $a : b : c = 1{,}6304 : 1 : 1{,}0190$

$\beta = 81°\,39'$.

Beobachtete Formen: $a = \infty P \infty (100)$, $m = \infty P (110)$, $n = \infty P_2 (210)$, $r = -P \infty (101)$, $c = oP (001)$, $\varsigma = +\frac{9}{4} P \infty (\bar{9}04)$ und selten sowie sehr klein $= 9 = P \infty (011)$.

Citronengelbe Tafeln mit vorherrschenden a (100).

Die beiden vorhergehenden Verbindungen haben hiernach krystallogr. Aehnlichkeit und die rhomb. Krystalle sind so gestellt, dass diese Aehnlichkeit im Axenverhältniss hervortritt.

Jodäthylcinchonidinmethyljodid

$+ 2 H_2O$.

Rhombisch: $a : b : c = 0{,}6992 : 1 : 0{,}9662$.

Beobachtete Formen: $m = \infty P (110)$, $o = P (111)$, $r = \breve{P} \infty (101)$, $q = \breve{P} \infty (011)$, $l = 2 \breve{P} \infty (021)$, $b = \infty \breve{P} \infty (010)$.

Lebhaft rothgelb gefärbte Krystalle, an denen das Prisma (110) und die Pyramide (111) vorherrschen. Die Pyramide (111) erscheint an einigen Krystallisationen sphenoidisch (Fig. 1.) Die übrigen Formen treten nur untergeordnet auf (Fig. 2); fast alle Individuen sind tafelförmig nach einer Prismenfläche.

Dijodäthylcinchonidin

$+ 2 H_2O$.

Krystallisirt aus Wasser und wenig Alkohol oder aus Wasser bei niederer Temperatur sehr verdünnter 1 : 30 im Vacuum:

Rhombisch: $a : b : c = 0{,}7341 : 1 : 0{,}9557$.

Beobachtete Formen: $m = \infty P (110)$ und $o = P (111)$.

Lange gelbrothe Nadeln, an denen die Pyramide (111) häufig nur mit einer Fläche ausgebildet ist.

Aus der Aehnlichkeit dieser beiden letzten Verbindungen bezüglich ihrer Krystallform geht hervor, dass

der Eintritt einer Methylgruppe (für Wasserstoff) nur eine geringe Aenderung der Krystallform bewirkt, welche sich in diesem Falle wesentlich auf die Axe (a) beschränkt.

Nach diesen Bestimmungen steht die Verbindung Dijodmethylcinchonidin bezüglich ihrer krystallographischen Beziehungen isolirt da: Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O aus Wasser und wässrigem Alkohol.

Ausserordentliche Schwierigkeiten stellten sich dem Bemühen entgegen, die Resultate der Krystallwasserbestimmungen der betreffenden Verbindungen mit den krystallographischen Beziehungen derselben in gewünschten Einklang zu bringen. Die Empfindlichkeit namentlich eines Theils dieser Verbindungen wie schon erwähnt gegen Licht und ihre leichte Zersetzbarkeit schon unter 100° C. und schliesslich ihre ausgesprochene Eigenschaft, sehr hycroscopisch zu sein, erschwerten diese Bestimmungen noch aussergewöhnlich, nachdem es endlich gelungen war, wirklich absolut reine Präparate unter Händen zu haben. Dijodmethylcinchonidin und Jodmethylcinchonidinäthyljodid scheinen bezüglich der Zersetzbarkeit weniger empfindlich zu sein, da sie bei noch so häufigem Umkrystallisiren nur wenig leiden. Dijodäthylcinchonidin ist schon bedeutend empfindlicher und gibt dem Jodmethylcinchonidinäthyljodid, welches am meisten Schwierigkeiten bot, darin wenig nach.

Die verschiedensten Krystallwasserbestimmungen ergaben lange Zeit die verschiedensten Resultate, schwankend zwischen $^1/_2$ und 1 Mol. Krystallwasser, was natürlich jede krystallographische Beziehung hinfällig machte. Erst nachdem es mir nach verschiedenen Versuchen zufällig gelang, aus verdünnter Lösung 1 : 30 bei niederer Temperatur von 0—8° C. im Vacuum eine andere Krystallform zu erzielen, erhielt ich die beiden oben beschriebenen Krystallformen des Dijodäthylcinchonin's, einmal mit 1 und einmal mit 2 Mol. Krystallwasser, die nebeneinan-

der auskrystallisiren, derart, dass wohl zunächst die 2 Mol. Krystallwasser enthaltenen rothen Nadeln entstehen und demnach die andere Krystallform ohne Krystallwasser ist, da es mir nie gelang, aus der Mutterlauge noch rothe Nadeln zu ziehen.

Bei dem Jodmethylcinchonidinäthyljodid gelang es mir nicht, eine Krystallform mit 2 Mol. Krystallwasser zu erzielen. Dass diese Verbindung, wie auch Dijodäthylcinchonidin seither 1 Mol. Krystallwasser ergab, ist theils ihrer leichten Zersetzbarkeit, theils ihrer hycroscopischen Eigenschaft zuzuschreiben.

Aus nachstehenden Krystallwasser- und Jodbestimmungen erweist sich, dass die gelben Blättchenformen des Dijodäthylcinchonidin's und des Jodmethylcinchonidinäthyljodid's kein Krystallwasser haben, sicher aber und, was in diesem Fall die Hauptsache ist, sich in dieser Beziehung durchaus gleich verhalten.

		JM.C.JA:		DiA:
Bei Zimmertemperatur im Vacuum über H_2SO_4	3 Wochen im Exsiccator unter 0° C. über H_2SO_4	1,0863 Gr.	1,0970 Gr.	1,0213 Gr.
		1,0802 „	1,0910 „	1,0017 „
		1,0740 „	1,0870 „	0,9957 „
		1,0744 „	1,0848 „	0,9962 „
		1,0710 „	1,0825 „	0,9979 „
	2 Tage	1,0710 „	1,0870 „	0,9970 „
	3 „	1,0612 „	1,0613 „	0,9880 „
	wieder der feuchten Luft ausgesetzt 1 Tag	1,0875 „	1,0796 „	1,0027 „
	1 „	1,0650 „	1,0681 „	0,9888 „
	1 „	1,0648 „	1,0651 „	0,9890 „
	3 Tage	1,0615 „	1,0594 „	0,9880 „
		0,91% H_2O	2,10%	1,14%

1,0445 Gr. = 0,9864 Gr. =
0,8307 JAg = 0,7681 JAg =
0,4489 J = 0,4151 J =
42,58% J 42,18% J

Theoret. Berechnung ohne Krystallwasser.	42,90%	41,91%
Mit ½ Mol. Krystallwasser.	42,26%	41,30%
Obige Substanz ihrem Wassergehalt auf Jodgehalt berechnet.	42,16%	41,46%

Aus den vorstehenden Krystallwasserbestimmungen ist deutlich zu ersehen, dass selbst bei der sorgfältigsten Behandlung eine fast ausschlaggebende Differenz mit unterlaufen kann. Zwischen der ersten und zweiten Krystallwasserbestimmung von der gleichen Substanz JM.C.JA ist eine Differenz von 1,21% Wasser zu verzeichnen, die darauf zurückzuführen ist, dass ich die erste Portion zwischen grossen Uhrgläsern, die zweite und dritte dagegen in kleinen Röhrchen mit eingeschliffenen Stöpseln hielt. Da es nun nicht gut denkbar, dass schon unter 0° C. Krystallwasser weggehen sollte, so ist es doch auffallend, dass selbst bei dreiwöchentlicher Behandlung noch eine solche Differenz in der Entziehung des hycroscopischen Wassers sich zeigt. Diese Differenz aber kann nur daher rühren, dass die eine Portion mehr Oberfläche bot, als die andere. Wie sehr hycroscopisch die Substanz ist, beweist der zufällige Umstand, dass dieselbe kurze Zeit der Luft ausgesetzt war und sie alles entzogene Wasser wieder aufnahm; dabei zeigte JM.C.JA die Eigenthümlichkeit, getrocknet roth zu sein und angefeuchtet wieder die gewöhnliche Gelbfärbung anzunehmen.

Ob nun das weggegangene Wasser hycroscopisches oder ein halbes Molecül Krystallwasser sei, ist nach allem schwer zu sagen; sicher ist, dass sich beide Substanzen bis dahin ganz gleich verhalten und mit ihren übrigen Analysen verglichen weiter kein Krystallwasser mehr zu enthalten brauchen.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Dijodalkylverbindungen.

Durch Behandeln der Dijodalkylverbindungen mit feuchtem Silberoxyd entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, zwei verschiedene Verbindungen, deren genauere Untersuchung mir bis jetzt in Folge der sich entgegenstellenden Schwierigkeiten noch nicht möglich war. Zerreibt man in einer Porzellanschale die trockene Dijodalkylverbindung mit einem Ueberschuss von feuchtem Silberoxyd, das letztere breiartig mit möglichst wenig Wasser eintragend, so bemerkt man bald, wie die Reaktion beginnt, das trockene Pulver sich löst und Jodsilber sich bildet. Die Flüssigkeit erhält dabei zunächst eine gelinde rothe Färbung, die nach und nach dunkler wird. Alsdann scheidet sich in weissen Fäden ein Körper aus, der sich alsbald ebenfalls zu röthen beginnt. Diese ausgeschiedenen Flocken sind die zuerst erzielte Base, die gleichfalls durch Fällen mit Ammoniak darstellbar ist. Diese lässt die Flüssigkeit bereits stark alkalisch reagiren, enthält kein Jod mehr, ist in Wasser fast unlöslich und in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Diese Base werde ich weiterhin genauer beschreiben. Reibt man nun unter erneutem Zusatz von Silberoxyd längere Zeit weiter, so wird der ganze Brei intensiv schwarz und die Flüssigkeit fühlt sich unter dem Pistill schlüpfrig wie etwa sehr concentrirte Kalilauge an. In der That hat sich nunmehr auch eine andere, wie es scheint, noch stärker alkalisch reagirende Base gebildet, deren filtrirte Lösung noch einen Stich in's Rothe zeigt und in der

Kälte über Schwefelsäure eingedunstet einen Rückstand von syrupartiger Consistenz ergab, der in keiner Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte, sondern sich wie etwa Kalilauge verhielt. In der Wärme eingedunstet, scheint die Verbindung sehr zu leiden, da sie sich dann sehr leicht dunkel färbt, was aber auch möglicherweise daher rühren kann, dass die Base so noch verunreinigt ist.

Versuche, von dieser Base die kohlensauren Salze darzustellen, gelangen mir nicht. Ob ich schon während ihrer Entstehung oder später Kohlensäure einleitete, es blieb nach dem Eindunsten sowohl in der Wärme als in der Kälte stets nur Schmiere zurück, aus der in keiner Weise Krystalle zu erhalten waren. Die Resultate bei den Versuchen, das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Salz darzustellen, waren nicht glücklicher. Ebenso scheiterten die Versuche, diese Salze durch direktes Behandeln der Dijodalkylverbindungen mit den entsprechenden Silbersalzen zu erhalten, und zwar an der Krystallisationsunfähigkeit der erhaltenen Flüssigkeiten, selbst nach der sorgfältigsten Abscheidung des Jodsilbers. Nur einmal erhielt ich auf diese Weise das schwefelsaure Salz in sehr schönen Krystallen, jedoch leider nur in einer kleinen Probe und als ich den Versuch später mit einer grösseren Portion wiederholte, vielleicht nicht genau unter denselben Umständen, war nur Schmiere der Rückstand.

Die Darstellung des Platindoppelsalzes gelingt hingegen sehr gut; es fällt schön gelb aus, wenn man die schwach salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid vorsichtig fällt.

Verbrennung des Platindoppelsalzes.

0,3535 Gr. Substanz gaben:
0,4633 „ CO_2 = 35,57% C,
0,1433 „ H_2O = 4,50% H.

Bei den Platin- und Chlor-Bestimmungen (nach Wallach's Methode) wurde erhalten:

1) aus 0,441 Gr. Substanz:
   0,1143 „ = 25,9 % Pt.
   0,4848 „ AgCl = 27,19% Cl.
2) aus 0,3224 „ Substanz:
   0,0851 „ Pt = 26,3% Pt.
   0,3505 „ AgCl = 26,9% Cl.

Es führen diese Zahlen zu der Formel:

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, (C_2H_5Cl)_2 \,.\, PtCl_4,$$

welche verlangt:

C = 36,22%,
H = 4,19 „
Pt = 25,8 „
Cl = 27,9 „

Gefunden:

	I.	II.
C =	35,97%	—
H =	4,50 „	—
Pt =	25,9 „	26,3%
Cl =	27,19 „	26,9 „

Zur Darstellung der anderen zuerst entstehenden Base nimmt man die Dijodalkylverbindung am besten in Wasser gelöst und trägt unter Umrühren feuchtes Silberoxyd die berechnete Menge ein: Alsbald tritt eine starke Röthung ein, wonach man durch Filtriren das gebildete Jodsilber rasch entfernt und den sich dann anfangs weiss ausscheidenden Niederschlag entweder weiter durch Filtriren absondert oder durch Aether, worin er leicht löslich, auszieht. Im ersteren Falle hat man ein amorphes Pulver, das sich leicht an der Luft röthet, so lange es nicht ganz trocken ist, doch auf weiterhin der Luft nicht ausgesetzt sein darf, da es sich sehr leicht oxydirt. In Alkohol ist es sehr leicht löslich, doch wird es dabei sehr ge-

röthet und lässt nach dem Verdunsten des Alkohols nur Schmiere zurück; in heissem Wasser ballt es sich sofort zu Schmiere zusammen. Aus der ätherischen Lösung war es mir selbst nach den verschiedensten Versuchen mit Ausschluss etwaiger Oxydation durch die Luft vorläufig nicht möglich, eine Krystallbildung herbeizuführen. Diese Base, die nicht minder stark alkalisch reagirt und kein Jod mehr enthält, gibt bei sehr sorgfältiger Behandlung ebenfalls ein Platindoppelsalz von schön gelber Färbung. Dasselbe leidet jedoch sehr an der Luft und gelang es mir nur erst nach vielfachen Versuchen, ein leidliches Präparat herzustellen.

Mit Ammoniak erhält man ebenso, wie schon erwähnt, eine jodfreie Base abgeschieden, die ihrem Aussehen sowohl als ihrem Verhalten nach mit der **vorigen identisch** zu sein scheint. Weitere Untersuchungen werden das Genauere ergeben. Sie hat ebenfalls wie die vorige einen Schmelzpunkt etwa von 125° C., ist wie diese in Aether leicht löslich und ergibt dasselbe empfindliche Platindoppelsalz.

Da die Darstellung dieser Base und ihres Platindoppelsalzes durch Ammoniak leichter von Statten geht, als durch feuchtes Silberoxyd, so habe ich vorläufig die durch Ammoniak dargestellte zu Analysen benutzt, jedoch auch hierin noch keine endgültigen Resultate erhalten. Bei der Darstellung dieser Base und des entsprechenden Platindoppelsalzes verfuhr ich folgendermassen:

Ich nahm auch hier Dijodäthylcinchonidin, löste dasselbe in etwa 1 : 20 Wasser, liess etwas abkühlen und brachte es in einen verschliessbaren Scheidetrichter. Alsdann setzte ich Ammoniak und alsbald Aether hinzu, schüttelte dann öfters um, so dass die gebildete Base, was sich durch Röthung und Trübung zeigte, ohne zu oxydiren sich in Aether löste. Schliesslich goss ich den Aether ab, setzte etwas Alkohol mit Salzsäure versetzt

hinzu und zu diesem dann sofort die entsprechende Menge Platinchlorid. Das Platindoppelsalz fiel schön gelb aus, färbte sich jedoch trotz der vorsichtigsten Behandlung alsbald grau und wurde bei 105° C. getrocknet ganz schwarz, wie verkohlt. Es empfiehlt sich daher das soeben gebildete Platindoppelsalz rasch mit Aether und Alkohol auf dem Filter auszuwaschen und dann zum Trocknen in's Vacuum zu bringen.

Platin- und Chlorbestimmungen.[1])

1) 0,3224 Gr. Substanz ergaben:
   0,0851 „ Pt = 26,39% Pt,
   0,3505 „ AgCl = 26,89% Cl.
2) 0,2246 Gr. Substanz:
   0,0595 „ Pt = 26,49% Pt,
   0,2434 „ AgCl = 26,80% Cl.

Verbrennung.

0,3525 Gr. Substanz:
0,4507 „ CO_2 = 34,87% C,
0,1632 „ H_2O = 5,14% H.

Chlorbestimmung mit Aetzkalk zur Controle.

0,3134 Gr. Substanz:
0,3455 „ AgCl = 26,76% Cl.

Die durch obige Analysen gewonnenen Resultate stehen im Widerspruch zu der Erscheinung, die der Verlauf der Reaktion bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Dijodalkylverbindungen zeigt, und verlangen noch ein eingehenderes Studium dieser Basen und etwaiger Salze. Die durch Fällen mit H_2S erhaltenen salzsauren Salze des Platindoppelsalzes scheinen sehr schön

[1]) Nach Wallach's Methode ausgeführt.

zu krystallisiren und dürften wohl genauere Ergebnisse liefern. Die Einwirkung des feuchten Silberoxyd's liess annehmen, dass man es hier mit zwei jodfreien Basen zu thun habe, von denen die zuerst entstehende in Wasser unlöslich in Aether leicht löslich, die zweite dagegen sehr leicht löslich in Wasser und unlöslich in Aether. Die eine dürfte eine tertiäre Base, die andere eine quaternäre Ammoniumoxydhydratbase sein. Namentlich aber ist zu beachten, dass sich die zweite erst durch Oxydation der ersteren bildet, da sich bei Ausscheidung der ersteren nur Jodsilber zeigt, dann aber diese erste Base verschwindet und dabei Silberoxyd zu Silber reducirt wird, indem die Masse weniger voluminös und intensiv schwarz erscheint.

Zum Schluss sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, Herrn Professor Dr. Willgerodt und Herrn Professor Hofrath v. Babo meinen tiefgefühltesten Dank für die mir stets in der liebenswürdigsten Weise gegebene Anleitung und Anregung auszusprechen, ebenso der unermüdlichsten Unterstützung des Herrn Professor Dr. Groth in Strassburg mit dem aufrichtigsten Dank zu erwähnen.